

DERWENT-ACC- 1970-18239R

NO:

DERWENT- 197011

WEEK:

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Vegetables esp **spinach** prepared to remove anions such -
as nitrate or oxylate

PATENT-ASSIGNEE: PROD FINDUS SA[FINDN]

PRIORITY-DATA: 1968CH-0014735 (October 2, 1968)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
BE 738893 A		N/A	000	N/A
DE 1949648 A		N/A	000	N/A
DE 1949648 B	September 11, 1975	N/A	000	N/A
FR 2019655 A		N/A	000	N/A
GB 1229560 A		N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): A23L001/21

ABSTRACTED-PUB-NO: BE 738893A

BASIC-ABSTRACT:

Undesirable anions are removed from vegetables by washing with water which is separated and treated to remove anions; the vegetables are then further washed with the recovered water. The process of washing and ion removal pref. with ion exchange resin of high porosity is continuous. The ion exchange resin is pref. regenerated with an aqueous soln. of NaCl or KCl. The water is treated with the ion exchange resin at about 80 degrees C and pH 7 to 9. By this method precious elements such as ascorbic acid are retained. The wt. ratio

61

Int. Cl.:

A 23 I, 1/21

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 53 k, 4/01

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1949 648

Aktenzeichen: P 19 49 648.1

Anmeldetag: 1. Oktober 1969

Offenlegungstag: 2. Juli 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 2. Oktober 1968

33

Land: Schweiz

31

Aktenzeichen: 14735-68

54

Bezeichnung: Verfahren zur Behandlung von pflanzlichen Lebensmitteln

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Produits Findus S. A., Vevey (Schweiz)

Vertreter: Paap, Dipl.-Ing. Walter; Mitscherlich, Dipl.-Ing. Hans;
Gunschmann, Dipl.-Ing. Klaus;
Körber, Dipl.-Ing. Dr. rer. nat. Wolfhart; Patentanwälte,
8000 München

72

Als Erfinder benannt: Bengtsson, Bengt Lennart, Bjuv;
Bosund, Sven Ingmar Walton, Hälsingborg (Schweden)

56

Rechercheantrag gemäß § 28 a PatG ist gestellt

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DT-PS 417 206

Verlag, Leipzig, 1949, S. 64, 65, 78

FR-PS 540 867

Nehring und Krause,

US-PS 2 471 170

»Konserventechnisches Taschenbuch

CH-PS 266 883

der Obst- und Gemüseverwertungs-

Griessbach: »Austausch-

industrie«, 1958, Verlag Dr. Serger &

Adsorption in der Lebensmittel-

Hempel, Braunschweig, S. 542, 543, 515

industrie«, Johann Ambrosius Barth-

DT 1949648

© 6.70 009 827/1147

5/70

Dipl.-Ing. W. PAAP
Dipl.-Ing. H. MITSCHERLICH
Dipl.-Ing. K. GUNSCHMANN
Dr. rer. nat. W. KÖRBER
PATENTANWÄLTE

1949648

8 MÜNCHEN 22,
Steinsdorfstraße 10
Telefon: (0811) 296684

1. Oktober 1969

Kr/Ne

Produits Findus S.A.
1800 Vevey / Schweiz

Patentanmeldung

Verfahren zur Behandlung von pflanzlichen Lebensmitteln

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung (Verbesserung) von pflanzlichen Lebensmitteln, insbesondere zur Modifizierung ihres Gehalts an negativen Ionen.

Bekanntlich enthalten Gemüsearten wie Spinat im allgemeinen stark saure Anionen wie Oxalate und Nitrate, deren Anwesenheit in Lebensmitteln unerwünscht ist.

Der Ausdruck "unerwünschte Anionen", wie er im folgenden benutzt wird, bezeichnet Anionen, die toxische oder ungünstige Wirkungen anderer Art auf den menschlichen Organismus haben können. So weiss man, dass z. B. die Nitrate, die in verschiedenen Lebensmitteln vorkommen, gefährlich sein können, weil sie sich leicht in Nitrite umwandeln können. In hoher Konzentration können die Nitrite Schwierigkeiten verursachen, die sich als Methemoglobinämie zeigen. Diese Umsetzung erfolgt häufig durch das Wachstum von Nitrate reduzierenden Mikroorganismen, die in den Lebensmitteln vor ihrem Verzehr vorkommen. Die Gefahr, die die Gegenwart von Nitraten darstellt, bleibt

009827/1147

bestehen, selbst wenn die Bildung von Nitriten nicht vor dem Verzehr der Lebensmittel erfolgt, und zwar insbesondere für Kinder. Der gastrointestinale Verdauungsapparat der letzteren schützt eine grosse Anzahl von Nitrate reduzierenden Mikroorganismen, die fähig sind, die Nitrate in Nitrite umzusetzen, bevor sie vollständig resorbiert sind. Bei Erwachsenen ist die Gefahr geringer, weil die hohe Konzentration des Magensaftes dazu neigt, die Wirkung derartiger Mikroorganismen zu verhindern.

Es ist auch bekannt, dass grosse Mengen an Oxalaten in Lebensmitteln unerwünscht sind, weil diese Substanzen bei der Verdauung dazu neigen, mit dem Calcium der Lebensmittel unlösliche Salze zu bilden, so dass das Calcium nicht mehr aufnahmefähig für den Organismus ist. Man kann dann Kalkmangelsymptome feststellen, insbesondere bei Personen, deren Ernährungstoffe arm an Milchprodukten sind.

Ziel der Erfindung ist die Verringerung des Gehaltes an Anionen, insbesondere an Nitraten und Oxalaten in Lebensmitteln, die mit Wasser behandelt werden, wobei wichtige Stoffe, wie Ascorbinsäure vollständig erhalten bleiben. Das erfindungsgemässe Verfahren ist insofern besonders vorteilhaft, als man zunächst die Lebensmittel mit Wasser behandelt, das Wasser entfernt und in folgenden Stufen von einem Teil der Anionen befreit, so dann die Lebensmittel mit dem so behandelten Wasser wieder behandelt.

Vorzugsweise werden die Lebensmittel bei einer Temperatur behandelt, die unterhalb 20° C oder oberhalb 70° C liegt, da diese Temperaturbereiche am wenigsten günstig für das bakterielle Wachstum sind.

Das erfindungsgemässe Verfahren hat mehrere Arbeitsstufen. In der ersten Stufe, in der die Lebensmittel mit Wasser behandelt werden, werden die stark ionisierten und wasserlöslichen Be-

009827/1147

standteile wie Nitrate, Oxalate, Ascorbinsäure und verschiedene Stoffe, deren Erhaltung wichtig ist, aufgelöst und mit dem Wasser extrahiert. Das Wasser wird sodann einer Behandlung zur Bindung der Anionen starker Säuren wie der Nitrate und Oxalate unterworfen, wobei darauf geachtet wird, dass die nicht ionisierten oder schwach ionisierten gelösten Bestandteile wie Ascorbinsäure, die in dem zur Behandlung der Lebensmittel benutzten Wasser bleiben sollen, erhalten bleiben. Nach einem oder mehreren Durchgängen steigt die Konzentration der niedergeschlagenen Bestandteile und man erreicht schliesslich ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen dem Gehalt an Bestandteilen im Wasser und dem Gehalt an Bestandteilen, die in den Lebensmitteln zurückgehalten sind. Zu diesem Zeitpunkt ist die Lösung der Bestandteile, die man erhalten will, stark gehemmt, so dass diese während der Wasserbehandlung in den Lebensmitteln verbleiben. Dagegen wird die Extraktion der starken Anionen während der Behandlung der Lebensmittel fortgesetzt und damit das Wasser seinerseits von diesen Anionen bei seinem Umlauf befreit. Im allgemeinen wird die Behandlung der Lebensmittel in Gegenwart einer solchen Menge Wasser durchgeführt, die einem Gewichtsverhältnis Lebensmittel zu Wasser von 1 : 2 bis 1 : 10 entspricht.

Gemäss einer besonderen Ausführungsform kann die Behandlung mit einem Blanchieren verbunden werden. In diesem Fall ist das Blanchierwasser von den Anionen befreit, bevor es zurückgeführt wird.

Wenn die Lebensmittel mit Dampf blanchiert werden, kann die Behandlung danach erfolgen. Der verbrauchte Dampf kann dann kondensiert und dem zurückgeführten Wasser beigegeben werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens werden die Anionen mit vorher filtriertem Wasser unter Zuhilfenahme eines Anionenaustauschharzes extrahiert. Im allgemeinen ist die Verwendung von Ionenaustauscherharzen

009827/1147

vorteilhaft, denn diese Harze binden nicht nur die Ionen starker Säuren, sondern auch anderer organischer wasserlöslicher Bestandteile, die wegen bitterem Geschmack und dunkler Farbe unerwünscht sind. Auch ist es wichtig, vorzugsweise stark poröse Harze zu verwenden, die sehr haltbar sind und bei der Regeneration die absorbierten organischen Bestandteile leicht abgeben.

Die Behandlung des Wassers mit den Anionen-Austauscherharzen kann bei verschiedenen Temperaturen erfolgen, vorzugsweise bei 80° C. Über diesem Wert ist das Harz weniger haltbar, während bei tieferen Temperaturen das Bakterienwachstum zum Steigen neigt.

Das Verfahren kann kontinuierlich durchgeführt werden. In diesem Fall ist es vorteilhaft, zwei Austauscherbetten anzuordnen, so dass das eine regeneriert werden kann, während das andere in Benutzung ist. Die Regenerierung erfolgt vorzugsweise mit einem Alkalisalz oder einem Neutralsalz. In dieser Beziehung wurde festgestellt, dass die Wirkung von Neutralsalzen wie NaCl oder KCl besonders günstig ist und eine schnelle Extraktion von absorbierten organischen Substanzen ermöglicht. Eine Lösung von 5 bis 20 Gew.% NaCl genügt völlig zur Regenerierung des Harzes, jedoch KCl ist vorzuziehen, wenn der mit extrahierten Anionen beladene Wasserstrom, z. B. Pflanzennährstoffzusammensetzungen, beigegeben werden soll.

Der Strom der Regenerationsflüssigkeit kann das Austauscherharzbett von oben nach unten oder umgekehrt durchfließen. Vor der Behandlung mit der genannten Lösung wird das Harz vorzugsweise zunächst mit Wasser gewaschen, um rückständiges Wasser von der Lebensmittelbehandlung zu entfernen, wie es auch vorteilhaft ist, das Harz nach der Regeneration mit Wasser zu waschen, das das Bett von oben nach unten durchläuft, um restliche Regenerationslösung zu entfernen. Letztere kann wiedergewonnen und nach dem Filtrieren zurückgeführt werden. Die

009827/1147

Wirksamkeit des Harzes muss regelmässig kontrolliert werden, z. B. mit Hilfe eines Schreibgerätes, das die Nitratkonzentration des Wassers nach dem Durchgang desselben durch das Harzbett anzeigt. Das Gerät ist vorzugsweise mit einer Anlage verbunden, die in der Lage ist, den Lauf des Wasserstromes von einem erschöpften Harzbett zu einem regenerierten Harzbett zu regeln, wenn die Nitratkonzentration einen bestimmten Wert erreicht.

Der Durchgang von sauren Verbindungen der Lebensmittel in dem für die Behandlung verwendeten Wasser neigt dazu, den pH-Wert des letzteren zu erniedrigen. Dadurch können ungünstige Wirkungen auf nützliche Bestandteile der Lebensmittel eintreten. Z. B. kann ein Teil des Chlorophylls, das in grünen Pflanzen wie Spinat enthalten ist, zerstört werden, wenn der pH des Behandlungswassers unter einem bestimmten Wert liegt. Das behandelte Produkt wird dann weniger ansehnlich. Infolgedessen muss man den pH-Wert des Wassers zwischen 7 und 9 halten, was sich beispielsweise durch Zugabe einer geeigneten Menge eines Alkalisalzes in den Wasserstrom nach seinem Durchgang durch das Austauscherharzbett erreichen lässt. Es ist andererseits vorteilhaft, den pH-Wert des Wassers z. B. auf einen Wert in der Nähe von 5 vor der Behandlung mit dem Harz zu reduzieren. Dies kann durch Zugabe einer Säure erfolgen.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann bei allen Lebensmitteln angewandt werden, die einen merklichen Gehalt an unerwünschten Anionen, wie Oxalaten oder Nitraten, haben, und die in verschiedener Form (in Büchsen, getrocknet, sauergeleiert ud. dgl.) konserviert werden sollen. Andererseits hat das Verfahren den grossen Vorteil, geringe Wassermengen zu benötigen, da die Rückführung stark das Volumen des zu entfernenden Abgangs begrenzt.

Das folgende Beispiel erläutert näher die Durchführung des Verfahrens, das nicht auf die dabei angegebenen Bedingungen begrenzt ist. Die in % angeführten Werte sind Gewichtsprocente.

009827/1147

B e i s p i e l

100 kg frisch geernteter Spinat werden mit 1000 Liter kalten Wassers pro Stunde gewaschen. Der Spinat wird sodann 3 - 4 Minuten durch Eintauchen in einem Kessel mit einem Inhalt von ungefähr 5 Liter pro kg Spinat kochenden Wassers, das mit einem Anionenaustauscherharz behandelt ist, blanchiert. Der Spinat wird geschnitten und gekocht nach Entfernung des Wassers, das wieder ergänzt, filtriert und mit einer Geschwindigkeit von 2000 Liter pro Stunde bei 80° C durch ein Bett geschickt wird, das 100 Liter eines Anionenaustauscherharzes vom Typ Amberlite IRA-904 enthält. Jede Stunde wird der Wasserstrom auf ein Harzbett abgeleitet, das mit einer 10%igen NaCl-Lösung regeneriert war.

Der pH-Wert des Wassers wird nach dem Verlassen des Harzbettes durch Zugabe einer verdünnten Natronlauge auf 8,5 eingestellt, dann das Wasser bis zum Kochen erhitzt, bevor es für eine neue Behandlungsstufe zum Kessel zurückgeführt wird.

Ein Gleichgewichtszustand wird zwischen dem Gewicht der Anionen im zurückgeführten Wasser und den im Spinat enthaltenen Anionen nach mehreren Stunden erreicht. Eine Analyse des Kochwassers (1) vor der Behandlung mit dem Anionenaustauscherharz und (2) nach dieser Behandlung und Einstellung des pH-Wertes ist in der folgenden Tabelle I aufgeführt:

009827/1147

T a b e l l e I

	<u>Kochwasser</u>	
	<u>1</u>	<u>2</u>
Gesamtrockensubstanz	1,00 %	0,80 %
Nitrate	0,05	0,00
Oxalate	0,05	0,00
Asche	0,35	0,35
Neutrale Bestandteile einschliesslich Zuckerstoffe	0,40	0,40
Zuckerstoffe	0,20	0,20
Vitamin C	0,05	0,04
Farbe (Absorption bei 5000 Å ohne Verdünnung)	0,40	0,20
pH	7,8	8,5
Organoleptischer Befund	leicht bitter	nicht bitter

Zum Vergleich zeigt Tabelle II das Prüfungsergebnis von
erstens rohem Spinat, zweitens von Spinat, der in unbehandeltem
Wasser (1) und drittens von Spinat, der in behandeltem Wasser
(2) gekocht war.

T a b e l l e II

	<u>Roher Spinat</u>	<u>Behandelter Spinat</u>	
		<u>1</u>	<u>2</u>
Nitrate	0,25 %	0,125 %	0,025 %
Lösliche Oxalate	0,25	0,17	0,05
Vitamin C	0,07	0,025	0,05
Farbe	-	ausge- zeichnet	ausge- zeichnet
Organoleptischer Befund	-	"	"
Ausbeute an beh. Spinat in % Rohspinat		70	90
Restwasser in Liter pro kg Spinat		20	10

009827/1147

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von pflanzlichen Lebensmitteln, insbesondere zur Verringerung ihres Gehaltes an unerwünschten Anionen, dadurch gekennzeichnet, dass man in einer Vorstufe die Lebensmittel mit Wasser behandelt, die dann abgezogen werden, dass das Wasser im Verlauf von nachfolgenden Stufen ergänzt wird, dass wenigstens ein Teil der in dem ergänzten Wasser enthaltenen Anionen entfernt wird, und dass man die Lebensmittel mit diesem von wenigstens einem Teil an unerwünschten Anionen befreiten Wasser behandelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Wasser zur Erniedrigung seines Gehalts an gelösten unerwünschten Anionen mit einem Ionenaustauscherharz behandelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Anionenaustauscherharz von grosser Porosität verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Anionenaustauscherharz mit einer wässrigen Lösung eines neutralen anorganischen Chlorids regeneriert wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Chlorid Natriumchlorid oder Kaliumchlorid verwendet wird.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasser mit einem Anionenaustauscherharz bei etwa 80° C behandelt wird.

009827/1147

7. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert des Wassers auf 7 bis 9 mit der Behandlung mit dem Anionenaustauscherharz eingestellt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lebensmittel mit zurückgeführtem Wasser behandelt werden, das von wenigstens einem Teil an unerwünschten Anionen befreit ist und das Ascorbinsäure enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 1 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Ascorbinsäure und andere wertvolle Inhaltsstoffe in dem zurückgeführten Wasser aus den Lebensmitteln stammen, die im Verlauf der vorhergehenden Stufen behandelt sind.
10. Verfahren nach Anspruch 1, 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Lebensmittel mit zurückgeführtem Wasser behandelt werden, das einen Gehalt an Ascorbinsäure hat, der im wesentlichen dem der Lebensmittel gleich ist.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lebensmittel mit Wasser in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 2 bis 1 : 10 behandelt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lebensmittel mit Wasser bei einer Temperatur behandelt werden, die unter 20° C oder über 70° C liegt.
13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Behandlung Spinat verwendet wird.
14. Lebensmittel, behandelt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1.

Der Patentanwalt



009827/1147-